

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022732

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl. H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/04

(21)Application number : 07-171120

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1995

(72)Inventor : MIYASAKA KOJIRO

KANO KOJI

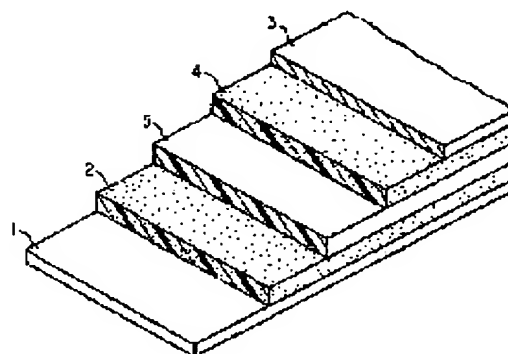
ANZAI KAZUO

TSUCHIYA KENJI

**(54) POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer electrolyte secondary battery equipped with a positive electrode capable of inhibiting the decomposition of a non-aqueous solvent in a non-aqueous electrolytic solution caused by repeated charging and discharging by using electroconductive ceramic powder in lieu of carbon as the electroconductive material.

**SOLUTION:** A polymer electrolyte secondary battery includes an active material, electroconductive ceramic powder, a positive electrode 2 containing non-aqueous electrolytic solution and polymer for retaining it, and a negative electrode 4 containing active material to occlude and release lithium ions and retaining the non-aqueous electrolytic solution. The arrangement further includes a solid polymer electrolyte layer 5 interposed between the two electrodes 2, 4 and containing non-aqueous electrolytic solution and a polymer for retaining it.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22732

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
	4/02		4/02	B
	4/04		4/04	C
				A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-171120	(71) 出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月6日	(72) 発明者	宮坂 幸次郎 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	加納 幸司 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72) 発明者	安斎 和雄 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

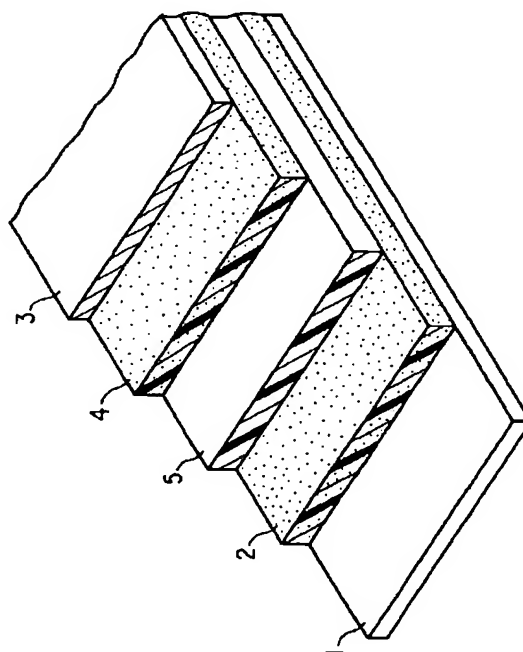
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック粉末を用いることによって、充放電の繰り返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制することが可能な正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項2】 前記導電性セラミックは、電気抵抗率が $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項3】 前記導電性セラミックは、窒化チタン、炭化タングステン、炭化チタンおよび炭化タンタルの群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項4】 前記導電性セラミック粉末は、平均粒径が $0.05\sim 5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【請求項5】 前記導電性セラミック粉末は、前記正極中に $3\sim 15$ 重量%配合されることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関し、特に正極を改良したポリマー電解質二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、 $\text{LiPF}_6$ のような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる電解液を用いた非水溶媒二次電池が提案されている。前記非水溶媒二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、米国特許第5,296,318号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が開示されている。このようなポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と集電体にリチウムイオンを吸蔵放出し得る活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極との間に非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層が介在された構造を有する。

【0005】ところで、前記正極層はリチウムマンガン酸化物、リチウムコバルト酸化物のような正極活物質と、六フッ化リン酸リチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーと、導電性を付与するためのカーボンとを含む組成を有する。

【0006】前述した組成の正極層においてはカーボンの配合により前記活物質間および活物質と前記集電体との間の導電性を確保している。しかしながら、このようなカーボンを導電材として含有する正極を備えたポリマー電解質二次電池において充放電を行うと、高電圧で動作するために主としてカーボン上で電解液の酸化分解が起こる。これは、活物質に比べてカーボンの方が比表面積が大きいためであると考えられる。したがって、通常の充放電反応以外に不可逆な分解反応を併発することになり、電池のサイクル寿命の低下、自己放電の原因になる。

【0007】一方、特開平4-269455号公報には正極活物質として金属アルミニウム粉末を導電材として添加することが開示されている。しかしながら、アルミニウム粉末は充電時にその表面に酸化皮膜が生成されるため、活物質の導電性が低下する。その結果、正極の劣化を誘発して寿命が短くなることから、金属粉末を導電材として用いることには改善すべき点が多い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック粉末を用いることによって、充放電の繰り返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制することが可能で、かつ耐酸化性の優れた正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含

み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図1を参照して説明する。正極は、例えばアルミニウム箔からなる集電体1に正極層2を積層した構造とする。負極は、例えば銅箔からなる集電体3に負極層4を積層した構造を有し、前記負極層4が前記正極の正極層2に対向して配置されている。固体ポリマー電解質層5は、前記正極層2と前記負極層4の間に介在されている。

【0011】次に、前述した正極層2、負極層4、固体ポリマー電解質層5について詳細に説明する。

1) 正極層2

この正極層2は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0012】前記活物質としては、例えばリチウムマンガ複合酸化物、二酸化マンガ、 $Li_yNiO_z$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケル酸化物、 $Li_yCoO_z$ （ただし、 $y$ は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有コバルト酸化物、 $Li_yCo_zNi_{1-y-z}O_2$ （ただし、 $y, z$ は原子比でそれぞれ $0.05 < y \leq 1.0, 0 < z \leq 1.0$ である）のようなリチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブテンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガ複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガ複合酸化物の中でも、組成式が $Li_xMn_zO_2$ （ただし、 $x$ は原子比で $0.05 < x \leq 2.0$ である）で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガ複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池は、放電容量が向上される。

【0013】前記導電性セラミック粉末は、電気抵抗率が $200 \mu\Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましい。このような導電性セラミック粉末としては、例えば窒化チタン粉末（電気抵抗率： $180 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化タングステン粉末（電気抵抗率： $80 \mu\Omega \cdot cm$ ）、炭化チタン粉末（電気抵抗率： $21.7 \mu\Omega \cdot cm$ ）および炭化タantal粉末（電気抵抗率： $135 \mu\Omega \cdot cm$ ）の群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0014】前記導電性セラミック粉末は、平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu m$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1 \mu m$ であることが望ましい。前記導電性セラミック粉末は、前記正極層中に3～15重量%配合されることが好ましい。前記導電性セラミック粉末の配合量を3重量%未満

にすると、活物質間および活物質と集電体との間の導電性を確保することが困難になる。一方、前記導電性セラミック粉末の配合量が15重量%を越えると正極層中に占める活物質やポリマーの量が相対的に低減されて容量等の電池性能が低下する恐れがある。より好ましい前記導電性セラミック粉末の配合量は、5～10重量%である。

【0015】前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げるできる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0016】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $LiBF_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $LiAsF_6$ ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ $LiCF_3SO_3$ ）、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム〔 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 〕などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。

【0017】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、 $0.5 \sim 2.0$ モル/lとすることが望ましい。前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態に取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0018】2) 負極層4

この負極層4は、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0019】前記活物質としては、例えば有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、 $500^\circ C \sim 3000^\circ C$ の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を負極活物質として用いることが好ましい。

【0020】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。

### 3) ポリマー電解質層5

このポリマー電解質層5は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0021】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、活物質、導電性セラミック粉末、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極を備える。このような正極は、配合された導電性セラミック粉末により活物質間および活物質と集電体との間の導電性を良好に確保することができるため、所定の電位を取出すことができる。

【0022】また、前記正極を備えたポリマー電解質二次電池について充放電を繰り返した場合、前記正極中に含まれる導電性セラミック粉末は非水電解液に含まれる非水溶媒に対して触媒として作用しないために、前記非水溶媒の分解を抑制することができる。したがって、充放電の繰り返しにおいて高い放電容量を維持することが可能なポリマー電解質二次電池を実現できる。

### 【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

（実施例1）まず、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と二酸化マンガン（ $\text{MnO}_2$ ）を $\text{Li}$ と $\text{Mn}$ のモル比が1:2となるように混合し、この混合物を800℃の温度で24時間加熱することにより組成式が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表される粒子状のリチウムマンガ複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体（HFPの共重合比率；12重量%）をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記リチウムマンガ複合酸化物および平均粒径0.2μmの窒化チタン（ $\text{TiN}$ ）粉末をそれぞれ所望量添加混合した。この懸濁物をキャストにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100μmのシート状正極層を作製した。このような方法により得られたシート状正極層は、VDF-HFPの共重合体20重量%、リチウムマンガ複合酸化物72重量%および窒化チタン粉末8重量%の組成を有する。

【0024】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体（HFPの共重合比率；12重量%）をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャストにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ30μmのシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0025】さらに、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体（HFPの共重合比率；12重量%）をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液

にピッチ系炭素繊維（株式会社ベトカ社製商品名；メルブロンミルド）を前記共重合体の固形物が20重量%、前記ピッチ系炭素繊維が80重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャストにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100μmのシート状負極層を作製した。

【0026】次いで、前記シート状正極層とアルミニウム箔（正極集電体）とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と銅箔（負極集電体）とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）がエチレンカーボネート（EC）-ジメチルカーボネート（DMC）の混合溶媒（混合比2:1）に1モル/l溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0027】（比較例1）まず、実施例1と同様な方法により組成式が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表される粒子状のリチウムマンガ複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン（VDF-HFP）の共重合体（HFPの共重合比率；12重量%）をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記粒子状のリチウムマンガ複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物に対する換算でそれぞれ所望量添加混合した。この懸濁物をキャストにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100μmのシート状正極層を作製した。このような方法により得られたシート状正極層は、VDF-HFPの共重合体20重量%、リチウムマンガ複合酸化物72重量%およびアセチレンブラック8重量%の組成を有する。このようなシート状正極層を用いて実施例1と同様な方法により図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0028】得られた実施例1および比較例1の二次電池について、充電電流40mA、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで40mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクルおよび50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例1の二次電池はいずれも1サイクル目の放電容量が、200mAh、50サイクル目の放電容量が190mAhで、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例1、2のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。これに対し、比較例1の二次電池は1サイクル目の放電容量が、200mAh、50サイクル目の放電容量が180mAhであ

った。

【0029】なお、導電性セラミック粉末として窒化チタン粉末の代わりに炭化タングステン、炭化チタンおよび炭化タンタルをそれぞれ用いて実施例1と同様なシート状正極を作製し、これらの正極を用いて実施例1と同様な二次電池を製造した。その結果、これらの二次電池は実施例1と同様な充放電特性を有し、高容量であった。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば正 10  
極の導電材としてカーボンの代わりに導電性セラミック\*

\*粉末を用いることによって、充放電の繰り返しによる非水電解液中の非水溶媒の分解を抑制でき、充放電の繰り返しにおいて高い放電容量を維持することが可能なサイクル寿命の長いポリマー電解質二次電池を提供することができる。

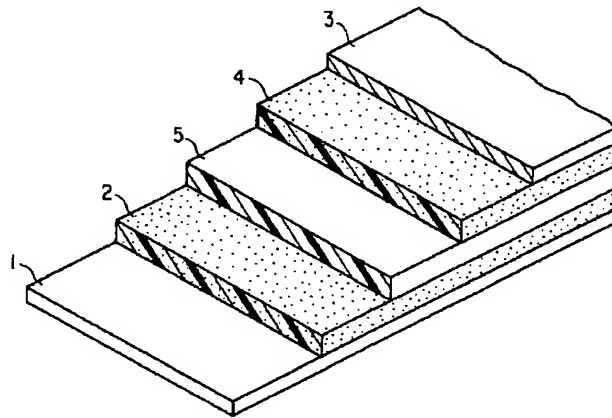
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー電解質二次電池を示す斜視図。

【符号の説明】

1、3…集電体、2…正極層、4…負極層、5…ポリマー電解質層。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内